

12.7.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

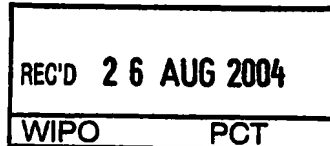
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年   3 月 2 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 0 8 2 5 8 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 4 - 0 8 2 5 8 6 ]

出 願 人      株式会社フジクラ  
Applicant(s):

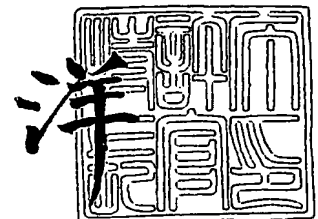


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   8 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 20040242  
【提出日】 平成16年 3月22日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 31/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内  
    【氏名】 白井 弘紀  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内  
    【氏名】 松井 浩志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内  
    【氏名】 田辺 信夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005186  
    【氏名又は名称】 株式会社フジクラ  
【代理人】  
    【識別番号】 100064908  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 志賀 正武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100108578  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高橋 詔男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100089037  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡邊 隆  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100101465  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青山 正和  
【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 平成15年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構、「革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発」委託研究、産業再生法第30条の適用を受ける特許出願  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008707  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9704943

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

イオン性液体 (A) と、絶縁体粒子 (B) とを含むことを特徴とする電解質組成物。

**【請求項 2】**

イオン性液体 (A) と、絶縁体粒子 (B) とを含み、ゲル状をなしていることを特徴とする電解質組成物。

**【請求項 3】**

前記絶縁体粒子 (B) が、ダイヤモンド、窒化ホウ素からなる群から選択される 1 種または 2 種以上の混合物である請求項 1 又は 2 に記載の電解質組成物。

**【請求項 4】**

前記絶縁体粒子 (B) の配合量が電解質組成物全量に対し 0.05 質量%以上 70 質量%以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の電解質組成物。

**【請求項 5】**

電解質として請求項 1～4 のいずれかに記載の電解質組成物を含むことを特徴とする光電変換素子。

**【請求項 6】**

色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、請求項 1～5 のいずれかに記載された電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする光電変換素子。

**【請求項 7】**

色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、請求項 1～5 のいずれかに記載された電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】電解質組成物、それを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いられる電解質組成物、これを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池に関する。

## 【背景技術】

【0002】

色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェルらにより開発されたものであり、変換効率が高く、製造コストが安い等の利点を持ち、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている（例えば、特許文献1、特許文献2、非特許文献1参照）。

色素増感太陽電池の概略構成は、透明な導電性の電極基板の上に、二酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子（ナノ粒子）からなり、光増感色素が担持された多孔質膜を有する作用極と、この作用極に対向して設けられた対極とを備え、これら作用極と対極との間に、酸化還元対を含有する電解質が充填されたものである。この種の色素増感太陽電池は、太陽光などの入射光を吸収した光増感色素により酸化物半導体微粒子が増感され、作用極と対極との間に起電力が生じることにより、光エネルギーを電力に変換する光電変換素子として機能する。

電解質としては、 $I^- / I_3^-$ などの酸化還元対をアセトニトリル等の有機溶媒に溶解させた電解液を用いることが一般的である。この他、不揮発性のイオン性液体を用いた構成、液状の電解質を適当なゲル化剤でゲル化させ、擬固体化した構成、p型半導体などの固体半導体を用いた構成などが知られている。

【0003】

イオン性液体は、常温熔融性塩ともよばれ、室温付近を含む広い温度範囲において安定な液体として存在し、陽イオンおよび陰イオンからなる塩である。イオン性液体は、蒸気圧が極めて低く、室温では実質的に殆ど蒸発しないので、一般的な有機溶媒のように揮発や引火の心配がないことから、揮発によるセル特性の低下を解決する方法として提案されている（例えば、非特許文献2参照）。

また、電解質として、電解液（液状）を用いた場合、製造工程やセル破損時に、電解液が露出して漏れ出す（液漏れ）おそれがある。液漏れ対策として、適当なゲル化剤を添加することも試みられている（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】特許第2664194号公報

【特許文献2】特開2001-160427号公報

【特許文献3】特開2002-184478号公報

【非特許文献1】ミカエル・グレッツェル (M. Graetzel) ら、ネイチャー (Nature) 誌、(英国)、1991年、第737号、p. 353

【非特許文献2】エヌ・パパゲオルギウ (N. Papageorgiou) ら、ジャーナル・オブ・ジ・エレクトロケミカル・ソサエティ (J. Electrochem. Soc.)、(米国)、1996年、第143(10)号、p. 3099

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしイオン性液体はアセトニトリル等の有機溶媒に溶解させた電解液と比べて、光電変換素子を組み立てた際に変換効率が低くなるという問題点がある。

また従来のゲル状電解質に用いられたゲル化剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリアクリロニトリル誘導体、アミノ酸誘導体など、高分子系または低分子系のゲル化剤がある。しかしながら、これらのゲル化剤を添加して電解質をゲル化した場合、ゲル化剤を添加しない場合に比べて、光電変換素子の変換効率が低くなるという問題がある。

## 【0005】

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであって、光電変換素子の電解質として用いた際に光電変換効率が液状電解質（電解液）と比べて遜色ないか又はそれ以上である電解質組成物またはゲル状電解質組成物、それを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池の提供を課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

前記課題を解決するため、本発明は、イオン性液体（A）と、絶縁体粒子（B）とを含むことを特徴とする電解質組成物を提供する。

また本発明は、イオン性液体（A）と、絶縁体粒子（B）とを含み、ゲル状をなしていることを特徴とする電解質組成物を提供する。

本発明の電解質組成物において、前記絶縁体粒子（B）は、ダイヤモンド、窒化ホウ素からなる群から選択される1種または2種以上の混合物であることが好ましい。

本発明の電解質組成物において、前記絶縁体粒子（B）の配合量は、電解質組成物全量に対し0.05質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

## 【0007】

また本発明は、電解質として前記電解質組成物を含むことを特徴とする光電変換素子を提供する。

さらに本発明は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする光電変換素子を提供する。

また本発明は、色素担持された酸化物半導体多孔質膜を電極基板上に有する作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを備え、前記作用極と対極との間に、前記電解質組成物からなる電解質層が設けられたことを特徴とする色素増感太陽電池を提供する。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明によれば、イオン性液体をゲル化して、導電性の高いゲル状電解質を得ることができる。このような電解質組成物を光電変換素子の電解質として用いることにより、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、電解質組成物の性状がゲル状であり、流動性に乏しいので、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性、耐久性、取扱い性などに優れたものとなる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

以下、実施の形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。

本発明の電解質組成物は、イオン性液体（A）と絶縁体粒子（B）とを含んでいる。また好ましい実施形態において、本発明の電解質組成物は、ゲル状をなしている。

## 【0010】

本発明の電解質組成物は、第1の必須成分としてイオン性液体（A）を含んでいる。

イオン性液体（A）としては、特に限定されるものではないが、室温で液体であり、四級化された窒素原子を有する化合物をカチオンとした常温熔融性塩が例示される。常温熔融性塩のカチオンとしては、四級化イミダゾリウム誘導体、四級化ピリジニウム誘導体、四級化ピロリジニウム誘導体、四級化アンモニウム誘導体などが挙げられる。

四級化イミダゾリウム系カチオンとしては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウム、1-エチル-3-ヘキシルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムなどの1, 3-ジアルキルイミダゾリウムが例示できる。四級化ピリジニウム系カチオンとしては、例えば、N-ブチルピリジニウムなどのN-アルキルピリジニウムが例示できる。四級化ピロリジニウム系カチオンとしては、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、N-メチル-N-ブチルピロリジニウムなどのN, N-ジアルキルピロリジニウムが例示できる。

常温熔融性塩のアニオンとしては、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、ピストリフ

ルオロメチルスルホニルイミド $[N(CF_3SO_2)_2^-]$ 、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、ジシアノアミド(dicyanamide)などが挙げられる。

イオン性液体(A)の具体例としては、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはビストリフルオロメチルスルホニルイミドイオン、ジシアノアミドイオン等からなる塩類を挙げることができる。

#### 【0011】

本発明の電解質組成物は、第2の必須成分として、絶縁体粒子(B)を含んでいる。

絶縁体粒子(B)における物質の種類や粒子サイズ等は特に限定されるものではないが、イオン性液体を主体とする電解液との混和性に優れ、該電解液をゲル化するようなものが用いられる。また、電解質組成物中で導電性を低下させてしまうことがなく、該電解質組成物に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。特に、電解質組成物がヨウ素/ヨウ化物イオンや臭素/臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合でも、酸化反応による劣化を生じないものが好ましい。

このような絶縁体粒子(B)としては、ダイヤモンド、窒化ホウ素(BN)からなる群から選択される1種または2種以上の混合物が例示される。

絶縁体粒子(B)は、ナノ粒子であることが好ましい。ナノ粒子は、粒子径がnmオーダー(1000nm未満)の粒子である。ナノ粒子がチューブ状である場合には、直径(短径)がnmオーダーであればよく、長さ(長径)は、数 $\mu$ mまたはそれ以上であってもよい。

#### 【0012】

前記絶縁体粒子(B)の配合量は、電解質組成物全量に対し、0.05質量%以上70質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.05質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

絶縁体粒子(B)の配合量を前記範囲内とすることで、イオン性液体(A)を含む電解液をゲル化させることができ、製造工程やセル破損時に、電解質組成物が露出しても液漏れするおそれがない。

絶縁体粒子(B)の配合量が電解質組成物全量に対して0.05質量%未満では、イオン性液体がゲル化せず、破損時などに液漏れ等のおそれがある。一方、絶縁体粒子(B)の配合量が電解質組成物全量に対して70質量%を超えると、粒子(B)がイオン性液体をすべて吸収してしまい、電解質として機能しなくなるおそれがある。

#### 【0013】

本発明の電解質組成物には、必須の成分ではないが、酸化還元対(レドックス対)を添加することができる。酸化還元対は、電解質組成物が色素増感太陽電池などに適用される場合、添加することが好ましい。

酸化還元対としては、特に限定されることはないが、ヨウ化物イオン( $I^-$ )、臭化物イオン( $Br^-$ )、塩化物イオン( $Cl^-$ )などのハロゲン化物イオンと、 $I_3^-$ 、 $I_5^-$ 、 $I_7^-$ 、 $Br_3^-$ 、 $Cl_2I^-$ 、 $ClI_2^-$ 、 $Br_2I^-$ 、 $BrI_2^-$ などのポリハロゲン化物イオンとからなるハロゲン系レドックス対を用いることが好ましい。

例えば、酸化還元対として、ヨウ素/ヨウ化物イオン、臭素/臭化物イオンなどのペアを添加して得ることができる。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独または複合して用いることができる。

本発明の電解質組成物には、必要に応じて、tert-ブチルピリジンなどの各種添加物や溶媒を、電解質組成物の性状や特性を損なわない範囲内で添加することができる。

#### 【0014】

前記各成分を用いて本発明の電解質組成物を製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、まず、イオン性液体(A)に酸化還元対などの添加物(イオン性液体に可溶な成分)を添加して電解液を得たのち、この電解液に前記絶縁体粒子(B)(つまり、イオン性液体に不溶な成分)を混合してゲル化させる方法がある。電解液と絶縁体粒子(B)との混合には、公知の適当な攪拌装置、混合装置、遠心分離機などを用いることがで

きる。

#### 【0015】

本発明の電解質組成物は、例えば色素増感太陽電池などの光電変換素子において用いられる電解質として好ましく用いることができる。

従来のゲル状電解質で用いられたポリマーなどのゲル化剤の場合、電気抵抗が高く、ゲル化すると電解質の導電性が低下して光電変換素子の光電変換特性が悪くなる問題があった。これに対して、本発明の電解質組成物では、下記の実施例に示すように光電変換特性が良好であり、イオン性液体およびこれに可溶な成分から構成される液状電解質に比べて、高い光電変換特性が得られる。この理由は明確ではないが、本発明者らは以下のように考えている。

#### 【0016】

ゲル電解質中のナノ粒子表面にカチオン（例えばイミダゾリウムイオン）が吸着し、さらに対アニオン（ $I^-$  や  $I_3^-$ ）がこれを取り囲む形で配列すると考えられる。その結果、ナノ粒子表面では、局所的にレドックス対濃度が増大する。特に、イオン性液体を用いた色素増感太陽電池の場合、電解質中で物理拡散と電子交換反応との共役により電荷が移動するケースが示されており、より迅速な電荷移動過程である後者は、レドックス濃度の高い組成において促進される。つまり、上記のレドックス濃度が局所的に濃い領域を経路として電子交換反応過程が促進されることにより、絶対的なレドックス濃度を増大させることなく（ $I_3^-$  の絶対量の増大は電解質の光透過性を低下させ、光電変換を阻害する可能性がある）迅速な電荷移動が可能となり、発電特性が向上したものと予想している。

#### 【0017】

また、本発明の電解質組成物は、ゲル状であるので、製造工程やセル破損時などで電解質組成物が露出しても漏れ出す（液漏れ）おそれがなく、生産性や取扱い性に優れる。

#### 【0018】

次に、前記電解質組成物を用いた光電変換素子の実施形態について説明する。図1は、本発明の光電変換素子の一実施形態として、色素増感太陽電池の概略構成例を示す断面図である。

この色素増感太陽電池1は、透明電極基板2上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化物半導体多孔質膜5を有する作用極6と、この作用極6に対向して設けられた対極8とを備え、これらの作用極6と対極8との間には、前記電解質組成物を充填して電解質層7が形成されている。

#### 【0019】

透明電極基板2は、ガラス板やプラスチックシートなどの透明基材4の上に、導電材料からなる導電層3を形成したものである。

透明基材4の材料としては、用途上、光透過性の高いものが好ましく、ガラスの他、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルスルホン（PES）などの透明プラスチックシート、酸化チタン、アルミナなどのセラミックスの研磨板などを用いることができる。

#### 【0020】

導電層3としては、透明電極基板2の光透過率の観点から、スズ添加酸化インジウム（ITO）、酸化スズ（ $SnO_2$ ）、フッ素添加酸化スズ（FTO）などの透明な酸化物半導体を単独で、もしくは複数種類を複合化して用いることが好ましい。しかしながら、特にこれらに限定されるものではなく、光透過率および導電性の観点で、使用目的に適合する適当な材料を選択して用いればよい。また、酸化物半導体多孔質膜5や電解質層7からの集電効率を向上するため、透明電極基板2の光透過率を著しく損なわない範囲の面積率で、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどからなる金属配線層を併用してもよい。金属配線層を用いる場合、格子状、縞状、樹状などのパターンとして、透明電極基板2になるべく均一に光が透過するように配設するとよい。

導電層3を形成する方法としては、導電層3の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、ITOなどの酸化物半導体から導電層3を形成する場合、スパッタ法

、CVD法、SPD法（スプレー熱分解堆積法）、蒸着法などの薄膜形成法が挙げられる。そして、光透過性と導電性を考慮して、通常、 $0.05\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 程度の膜厚に形成される。

#### 【0021】

酸化物半導体多孔質膜5は、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) などの1種または2種以上を複合させた平均粒径  $1\sim 1000\text{nm}$  の酸化物半導体微粒子を主成分とし、厚さが  $0.5\sim 50\mu\text{m}$  程度の多孔質の薄膜である。

酸化物半導体多孔質膜5を形成する方法としては、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルーゲル法により調製できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布するほか、コロイド溶液中に電極基板2を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板2上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用することができる。

#### 【0022】

酸化物半導体多孔質膜5に担持される増感色素は、特に制限されるものではなく、例えば、ピペリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニン、クマリンなどの有機色素などから、用途や酸化物半導体多孔質膜の材料に応じて適宜選択して用いることができる。

#### 【0023】

対極8としては、例えば、ガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体からなる薄膜を形成したもの、あるいは、基板上に、金、白金、炭素系材料などの導電性材料を蒸着、塗布などすることにより電極を形成したものを用いることができる。また、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体の薄膜上に白金、カーボンなどの層を形成したものとすることもできる。

このような対極8を作製する方法としては、例えば、塩化白金酸の塗布後に熱処理することにより、白金層を形成する方法が挙げられる。または、蒸着法やスパッタ法によって電極を基板上に形成する方法でもよい。

#### 【0024】

前記電解質組成物からなる電解質層7を作用極6の上に形成する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、前記電解質組成物を作用極6上に少量ずつ滴下する方法が挙げられる。または、作用極6または対極8上などに電解質を塗布すること等により電解質層を形成することもできる。これにより、電解質組成物を作用極6上にキャストしたときに、電解質組成物を酸化物半導体多孔質膜5の空隙中に良好に浸透させて充填することができる。

以上のようにして得られる本発明の光電変換素子は、電解質組成物の性状がゲル状であるので、揮発性や流動性が乏しく、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いたときに、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がなく、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、容器の隙間などからの電解質の漏出や、光電変換素子の破損時の散乱などが抑制され、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性や耐久性等に優れたものとなる。

また本発明の色素増感太陽電池は、前記光電変換素子を有するものなので、溶媒の揮発などによる電解質の変質や欠損がなく、安定的に高い出力特性や光電変換特性を達成することが可能となる。また、容器の隙間などからの電解質の漏出や、光電変換素子の破損時の散乱などが抑制され、液状の電解液を用いた場合に比べて、安全性や耐久性等に優れたものとなる。



**【実施例】****【0025】****＜電解質組成物の調製＞**

イオン性液体（A）として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（以下、EMI<sub>m</sub>-TFSIと略記する）を用い、このイオン性液体に適量の1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ヨウ化物（EMI<sub>m</sub>-I）、ヨウ素およびヨウ化リチウムと4-tert-ブチルピリジン適量を溶解させることにより、酸化還元対としてヨウ素／ヨウ化物イオンを含有する電解液を調製した。

**【0026】**

イオン性液体としてEMI<sub>m</sub>-TFSIを含む前記電解液に対して、絶縁体粒子（B）として、表1に示す絶縁体粒子（B）を電解液全量に対し10質量%となるように加え（実施例1～2）、遠心分離することにより、イオン性液体がゲル化された実施例1～2の電解質組成物を得た。

表1の「遠心分離後の粒子の割合」の欄には、絶縁体粒子（B）の遠心分離後の割合を電解質組成物全体を100%として示す。

**【0027】****＜実施例に係る光電変換素子の作製＞**

透明電極基板として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用い、この透明電極基板2のFTO膜（導電層）側の表面に、平均粒径20nmの酸化チタンのスラリー状分散水溶液を塗布し、乾燥後、450℃にて1時間加熱処理することにより、厚さ7μmの酸化物半導体多孔質膜を形成した。さらに、ルテニウムビピリジン錯体（N3色素）のエタノール溶液中に1晩浸漬して色素を担持させ、作用極を作製した。また、対極として、白金からなる電極層をスパッタ法により設けたFTOガラス電極基板を用意した。

電解質層を作用極上に形成するため、ゲル化した前記電解質組成物を、作用極の酸化物半導体多孔質膜上に塗布し、さらに前記対極を強く押しつけながら重ね合わせ、対極と電解質層とを接合した。以上の手順により、実施例の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

**【0028】****＜比較例1に係る試験セルの作製＞**

作用極および対極としては、前記実施例に係る試験セルと同様なものを用いた。電解質となる電解液としては、酸化還元対としてヨウ素／ヨウ化物イオンを含有するイオン性液体[1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド]を調製して用いた。この電解液は、絶縁体粒子（B）が添加されていないこと以外、実施例の試験セルの電解質組成物の調製に用いた電解液と同じものである。

作用極と対極とを向かい合わせて、その間に前記電解液を注入して電解質層を形成し、比較例1の試験セルとなる色素増感太陽電池を作製した。

**【0029】****＜試験セルの光電変換特性＞**

前記のそれぞれの試験セルの光電変換特性を測定した。それぞれの試験セルについて、変換効率を表1に示す。

**【0030】**

【表1】

	絶縁体粒子	遠心分離後の 粒子の割合	性状	変換効率(%)
実施例1	BN	30.1%	ゲル状	4.6
実施例2	ダイヤモンド	33.3%	ゲル状	4.7
比較例1	イオン性液体のみ		液状	4.1

## 【0031】

前記結果に示すように、本発明に係る各実施例の試験セルによれば、電解質の性状がゲル状でありながら、液状電解質（電解液）を用いた場合と遜色のない、高い変換効率を得られた。例えば特許文献3に電解質をゲル化した場合の光電変換素子の初期の変換効率が2.0%と記載されているように、従来、ゲル化した電解質を用いると、電解液を用いた場合に比べて変換効率が著しく低くなっていたが、本発明ではそのようなことは起こらなかった。従って、絶縁体粒子（B）を用いて電解液（イオン性液体等）をゲル化したことによる効果は明らかである。

## 【0032】

また、絶縁体粒子（B）の効果として、これら粒子の添加によりゲル状（擬固体状）となっている場合（実施例）と、これら粒子が添加されず液状を呈するイオン性液体溶液である場合（比較例）とを比較すると、絶縁体粒子（B）を添加したほうが変換効率が高くなっているという驚くべき結果が得られた。つまり、イオン性液体溶液（電解液）に絶縁体粒子（B）を添加することにより、これを添加しない場合よりも優れた電解質組成物を調製できた。

## 【0033】

＜液状電解質とゲル状電解質との対比＞

次に、液状電解質と、これに不溶な成分を含むゲル状電解質とについて特性の対比を行い（表2、表3参照）、前記不溶成分の性質を検証した。

## 【0034】

液状電解質（電解液）としては、イオン性液体を主成分として、これにヨウ素、ヨウ化リチウム、ジアルキルイミダゾリウムヨウ化物、4-tert-ブチルピリジンを添加することにより調製したものをを用いた。

ここで、イオン性液体（表2、表3参照）としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（EMI-m-TFSI）を用いた。

## 【0035】

実施例のゲル状電解質としては、前記「電解質組成物の調製」の項目で記載した方法と同様の手順により、前記液状電解質と表2に記載の絶縁体粒子（B）とを混合することにより得られる本発明の電解質組成物を用いた。

比較例のゲル状電解質としては、前記液状電解質を表3に記載のゲル化剤を用いてゲル化（擬固体化）することにより得られるものをを用いた。表3において、PVdF-HFPは、フッ素樹脂系ゲル化剤（ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）を示す。また、低分子系ゲル化剤としては、市販の低分子系ゲル化剤を用いた。

つまり、この対比試験において、ゲル状電解質は、液状電解質に絶縁体粒子（B）またはゲル化剤を添加した組成をもつものである。また、ゲル状電解質に対応する液状電解質とは、当該ゲル状電解質の組成から絶縁体粒子（B）またはゲル化剤が除去された組成に相当する液状電解質を指すものとする。

## 【0036】

【表 2】

絶縁体粒子	イオン性液体	拡散定数の変化率 (%)	平衡電位のシフト幅 (mV)	変換効率 (%)	
				液系	ゲル系
BN	EMIm-TFSI	17	15	4.1	4.6

【0037】

【表 3】

ゲル化剤	イオン性液体	拡散定数の変化率 (%)	平衡電位のシフト幅 (mV)	変換効率 (%)	
				液系	ゲル系
PVdF-HFP	EMIm-TFSI	変化微小	変化微小	4.1	3.8
低分子系ゲル化剤	EMIm-TFSI	-20	変化微小	4.1	3.9

【0038】

＜液状電解質およびゲル状電解質のサイクリックボルタンメトリー測定＞

表 2 および表 3 に記載の前記ゲル状電解質および液状電解質に対して、白金マイクロ電極（直径  $10\ \mu\text{m}$ ）を用いて、 $25^\circ\text{C}$ 、アルゴン雰囲気下の条件でサイクリックボルタンメトリーを行った（掃引速度  $2\ \text{mV/s}$ ）。得られた限界電流値から下記式（1）に基づいて、 $\text{I}_{\text{lim}}/\text{I}_{\text{O}_2}$  の拡散定数（見掛けの拡散定数）を算出した。

【0039】

$$\text{I}_{\text{lim}} = 4nFCD_{\text{app}}r \quad \dots \text{式 (1)}$$

【0040】

ここで、 $\text{I}_{\text{lim}}$  は限界電流、 $n$  は反応電子数、 $F$  はファラデー定数、 $C$  はキャリア濃度、 $D_{\text{app}}$  は前記拡散定数、 $r$  は電極半径である。

また、サイクリックボルタモグラムにおいて電流ゼロに対応する電極電位として平衡電位 ( $E_{\text{eq}}$ ) を求めた。

なお、マイクロ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーによって拡散係数 ( $D_{\text{app}}$ ) 及び平衡電位 ( $E_{\text{eq}}$ ) を測定することに関しては、例えば、川野竜司、渡邊正義による報告 [ケムコム誌 (Chem. Commun.)、(英国)、2003 年、330～331 頁] がある。

【0041】

液状電解質を用いて測定された拡散定数を「液系の拡散定数」、ゲル状電解質を用いて測定された拡散定数を「ゲル系の拡散定数」というものとして、「拡散定数の変化率」を、 $(\text{「ゲル系の拡散定数」} - \text{「液系の拡散定数」}) / \text{「液系の拡散定数」}$  として定義した。また、液状電解質を用いて測定された平衡電位を「液系の平衡電位」、ゲル状電解質を用いて測定された平衡電位を「ゲル系の平衡電位」というものとして、「平衡電位のシフト幅」を、 $(\text{「ゲル系の平衡電位の」} - \text{「液系の平衡電位の」})$  として定義した。

【0042】

実施例および比較例に係る各ゲル状電解質と、これに対応する液状電解質とについて、「拡散定数の変化率」および「平衡電位のシフト幅」を算出し、その結果を上記表 2 および表 3 にまとめた。なお、表 3 において、「拡散定数の変化率」の絶対値が 5 % 未満である場合はあるいは、「平衡電位のシフト幅」が  $10\ \text{mV}$  未満である場合には、「変化微小」と記載した。

【0043】

＜液状電解質およびゲル状電解質を用いた試験セルの作製および評価＞

表 2 および表 3 に記載の前記ゲル状電解質および液状電解質に対して、前記「試験セル

の作製」と同様の手順により色素増感太陽電池を作製し、光電変換特性の評価を行った。光電変換特性の測定条件は、エアマス (AM) 1.5、放射照度  $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$  の光照射条件とした。

実施例および比較例に係る各ゲル状電解質と、これに対応する液状電解質とについて素測定された光電変換効率 (変換効率) の結果は、上記表 2 および表 3 にまとめた。上記表 2 および表 3 において、液状電解質を用いて測定された光電変換効率を「変換効率/液系」の欄に示し、ゲル状電解質を用いて測定された拡散定数を「変換効率/ゲル系」の欄に示す。

#### 【0044】

表 2 および表 3 の結果から分かるように、実施例のゲル状電解質においては、これに対応する液状電解質に対する「拡散定数の変化率」が正の比較的大きな値をとっている。このことから、実施例のゲル状電解質中では、これに対応する液状電解質中に比べて電荷移動が速くなっており、この結果、変換効率が向上しているものと考えられる。また、「平衡電位のシフト幅」も正の比較的大きな値をとっており、正電位側に偏っている (シフトしている) ことから、起電力のより大きい光電変換セルを作製することができるものと考えられる。

これに対して、比較例のゲル状電解質においては、「拡散定数の変化率」や「平衡電位のシフト幅」は変化が微小であるか、あるいはむしろ負の値をとっており、ゲル化による特性変化は横ばいか、あるいは悪くなっている。

また、変換効率を対比すると、実施例のゲル状電解質においては、ゲル系の変換効率は液系の変換効率よりも高い数値を示している。これに対して、比較例のゲル状電解質においては、ゲル系の変換効率は液系の変換効率よりも低い数値を示している。

以上のことから、本発明の電解質組成物によれば、絶縁体粒子 (B) がイオン性液体 (A) に添加されることにより、もとのイオン性液体 (A) よりも特性の優れた電解質が得られるものと考えられる。

#### 【0045】

上述の説明および実施例から、以下の付記に示された発明が導出される。

(付記 1) イオン性液体 (A) と、前記イオン性液体 (A) に可溶な一又は複数の成分と、前記イオン性液体 (A) に不溶な一又は複数の成分とから構成され、前記可溶成分が酸化還元対を含有し、かつ前記不溶成分が絶縁体粒子 (B) を含有する電解質組成物であって、前記電解質組成物中の前記酸化還元対の拡散係数が、イオン性液体と前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分とから構成される組成物中の前記酸化還元対の拡散係数よりも大きいことを特徴とする電解質組成物。

(付記 2) イオン性液体 (A) と、前記イオン性液体 (A) に可溶な一又は複数の成分と、前記イオン性液体 (A) に不溶な一又は複数の成分とから構成され、前記可溶成分が酸化還元対を含有し、かつ前記不溶成分が絶縁体粒子 (B) を含有する電解質組成物であって、前記電解質組成物中の前記酸化還元対の平衡電位が、イオン性液体と前記イオン性液体に可溶な一又は複数の成分とから構成される組成物中の前記酸化還元対の平衡電位よりも正電位側にシフトしていることを特徴とする電解質組成物。

(付記 3) ゲル状をなしていることを特徴とする付記 1 または 2 に記載の電解質組成物。

(付記 4) 前記不溶成分がナノ粒子またはナノチューブであることを特徴とする付記 1 ないし 3 のいずれかに記載の電解質組成物。

(付記 5) 前記酸化還元対がハロゲン系レドックス対であることを特徴とする付記 1 ないし 4 のいずれかに記載の電解質組成物。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0046】

本発明の電解質組成物は、例えば色素増感太陽電池などの光電変換素子において用いられる電解質として好ましく用いることができる。その他、電気的または電気化学的な作用を有する各種素子の電解質としても有用性が期待される。

#### 【図面の簡単な説明】

【0047】

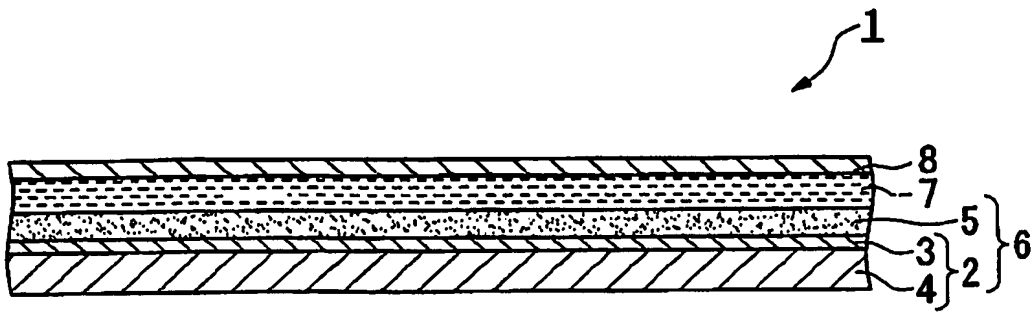
【図1】本発明の光電変換素子の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

【0048】

1…色素増感太陽電池（光電変換素子）、2…電極基板、5…色素担持された酸化物半  
導体多孔質膜、6…作用極、7…電解質層、8…対極。

【書類名】 図面  
【図 1】



**【書類名】要約書****【要約】**

**【課題】** 光電変換素子の変換効率が液状電解質と比べて遜色ないか又はそれ以上であるゲル状電解質組成物、それを用いた光電変換素子及び色素増感太陽電池を提供する。

**【解決手段】** イオン性液体（A）と、絶縁体粒子（B）とを含むことを特徴とする電解質組成物。該電解質組成物はゲル状をなしていることが好ましい。絶縁体粒子（B）としてはダイヤモンド、窒化ホウ素からなる群から選択される1種または2種以上の混合物が好ましくい。

**【選択図】** 図1

特願 2004-082586

出願人履歴情報

識別番号

[000005186]

1. 変更年月日

1992年10月 2日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都江東区木場1丁目5番1号

氏名

株式会社フジクラ